

Bibliotheek  
Proefstation  
Naaldwijk

A  
2  
A  
40

# PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Bepaling van koper in gewas door middel van grafietoven-AAS met  
Zeeman achtergrondcorrectie.

V.M.J. Arkesteijn  
C.W. van Elderen

September 1992

Intern verslag nr 24

224 3603

**INHOUDSOPGAVE**

**Pagina**

Samenvatting	1
Inleiding	2
2. Meetcondities 4100 ZL	3
2.1. Standaard meetcondities	3
2.2. Optimalisatie ovenprogramma	3
2.3. IJkcurve en gevoeligheid	4
2.4. Detectiegrens	4
3. Onderzoek	5
3.1. De destructie	5
3.2. Analyseparameters en voorschrift	6
3.3. Bepaling van koper in gewas	6
4. Conclusie	8
Literatuur	9
Figuren 1 t/m 4	
Bijlagen 1 t/m 4	

A  
2  
A  
40

## SAMENVATTING

Onderzoek is verricht naar een nieuwe bepalingmethode voor koper in gewas. Door aanschaf van een AAS-systeem met grafietoven en Zeeman achtergrondcorrectie is het mogelijk geworden om de bepaling van koper in gewas nauwkeuriger uit te voeren. Dit is gewenst omdat de verschillen in koperconcentratie van de monsters klein zijn en goed aangetoond moeten kunnen worden. Een andere reden om een nieuwe bepalingmethode voor koper in te voeren is dat de destructiemethode van de oorspronkelijke koperbepaling zeer omslachtig is en veel tijd in beslag neemt.

In het kader van het onderzoek is de oorspronkelijke bepalingmethode (Schaumlöffel-A destructie in combinatie met vlam-AAS) vergeleken met een nieuwe methode waarbij de monsters worden gedestruëerd door middel van een gesloten microgolf-systeem. Dit heeft als voordeel dat er tijdens de destructie geen kopercontaminatie van buitenaf kan optreden. Om verdere contaminatie te voorkomen is het glaswerk, waar de destruat in verwerkt en opgeslagen worden, gespoeld met 4 M salpeterzuur. De bepaling van koper in deze destruat wordt vervolgens uitgevoerd met grafietoven AAS met Zeeman achtergrondcorrectie (Zeeman-GAAS). De optimale meetcondities van het Zeeman-GAAS apparaat, de 4100 ZL, zijn voor de bepaling van koper vastgesteld. De bepalingmethode is getest door twee series van tien monsters volgens de nieuwe methode in drievoud, en volgens de oorspronkelijke methode in duplo te meten.

Uit het onderzoek is gebleken dat de resultaten van de oorspronkelijke methode goed overeenkomen met de resultaten van de nieuwe methode. Er is een lineair verband tussen de twee methoden gevonden met een correlatiecoëfficiënt van 0,939 waarbij gemeten is in het gebied van 20 - 230  $\mu\text{mol}$  koper/kg luchtdroog gewas.

Grafietoven-AAS is een gevoeliger techniek dan vlam-AAS, maar omdat een hogere inzetverhouding gebruikt wordt, is de bepalingsgrens van de nieuwe methode (25  $\mu\text{mol/kg}$ ) hoger dan die van de oorspronkelijke methode (5  $\mu\text{mol/kg}$ ). De nieuwe bepalingsgrens is echter laag genoeg omdat de meeste monsters meer dan 50  $\mu\text{mol}$  koper/kg bevatten. Tijdens het onderzoek is tevens gebleken dat de nieuwe methode minder tijd in beslag neemt dan de oude.

## 1. INLEIDING

Voor het bepalen van koper in gewas werd voorheen gebruik gemaakt van de Schaumlöffel-A destructie in combinatie met vlam-AAS [1]. De destructie was echter erg omslachtig en arbeidsintensief. De noodzaak van deze destructie lag in het feit dat voor het bepalen van koper met de vlam-AAS een lage inzetverhouding nodig is: Met vlam-AAS worden concentraties gemeten in mg/l en de koperconcentraties in gewas zijn veelal erg laag (50 - 500  $\mu\text{mol/kg}$ ).

Een bepalingmethode met de grafietoven-AAS met Zeeman achtergrondcorrectie (Zeeman-GAAS) is ontwikkeld. Dit is een Atomaire Absorptie techniek, waarbij elementen in het monster geatomiseerd worden in een grafietoven, die temperaturen kan bereiken tot 2500 °C. Het achtergrondsignaal, dat wordt veroorzaakt door storende elementen in de meetoplossing, wordt gecorrigeerd met behulp van een sterk magneetveld. In tegenstelling tot vlam-AAS treedt bij grafietoven-AAS vrijwel geen monsterverlies op. Bij vlam-AAS is de hoeveelheid van het element dat geatomiseerd wordt vaak minder dan 5 % van de opgezogen monsterhoeveelheid, terwijl bij grafietoven-AAS het koper in de geïnjecteerde hoeveelheid kwantitatief wordt geatomiseerd. Hierdoor kan de monsterconcentratie bij grafietoven-AAS aanzienlijk lager zijn dan bij vlam-AAS. Een destruaat met een grotere inzetverhouding dan het Schaumlöffel-A destruaat (1:20) zou mogelijk moeten zijn.

In dit verslag is het onderzoek omschreven naar de microgolf-destructie, welke gebruikt is voor de bepaling van koper in gewas met grafietoven-AAS. Voordeel van deze destructie is dat contaminatie van buitenaf wordt tegengegaan door het gesloten systeem waarin deze uitgevoerd wordt. Ook zijn de optimale meetcondities van het grafietoven-AAS apparaat met Zeeman achtergrondcorrectie (de 4100 ZL) voor de bepaling van koper in gewas vastgesteld. De zo ontstane nieuwe bepalingmethode is getest door twee series van tien monsters in drievoud te meten. Ter vergelyk is met deze monsters ook de oorspronkelijke koperbepaling in duplo verricht.

## 2. MEETCONDITIES 4100 ZL

### 2.1. Standaard meetcondities.

Door de fabrikant zijn voor koper de volgende meetcondities en gevoeligheid opgegeven:

Golflengte: 324,8 nm  
Spleetbreedte: 0,7 mm, low  
Rollover absorptantie: 0,7  
Verastemperatuur: 1200 °C  
Atomisatietemperatuur: 1900 °C  
Matrix modifier: 5 ug palladium en 3 ug magnesiumnitraat  
Karakteristieke massa: 17,0 pg/0,0044 A\*s  
Gevoeligheid: 25,0 ug/l geeft 0,13 A\*s

### 2.2. Optimalisatie ovenprogramma.

Voor het optimaliseren van het ovenprogramma zijn de standaarden gemeten in de matrix, welke ook de destruatanten zullen hebben: 1 M salpeterzuur en 0,2 M zoutzuur. Als modifier is, conform de standaard meetcondities 5 ul van een mengsel van 1 g palladium/l en 0,6 g magnesiumnitraat/l toegevoegd aan een monstervolume van 20 ul.

De verdampingsstappen (stap 1 en 2) zijn zodanig geoptimaliseerd, dat 10 seconden vóór het eind van stap 2 het monster geheel droog is. Dit is te zien doordat er geen waterdamp meer uit de oven ontsnapt.

De verassing (stap 3) en atomisatie (stap 4) zijn geoptimaliseerd aan de hand van het meetsignaal. De optimalisatiecurven zijn weergegeven in de figuren 1 en 2.

De curve in figuur 1 vertoont niet echt een maximum waarde. Bij de verassingen van 800 °C tot 1200 °C verandert het signaal niet. Wanneer een te lage verassingstemperatuur gekozen zou worden, bijvoorbeeld 800 °C, zou de verassing van de monsters niet volledig kunnen zijn; het koper wordt dan niet volledig uit de matrix vrijgemaakt. Bij een te hoge verassingstemperatuur, bijvoorbeeld 1300 °C, wordt al een gedeelte van het koper in het monster geatomiseerd en door de stikstofstroom uit de oven afgevoerd. Dit is in figuur 1 te zien aan de daling van de curve. Gekozen is daarom voor een verassingstemperatuur van 1100 °C. Deze ligt nog goed op de horizontale lijn en is hoog genoeg om de verassing van de monsters volledig te laten plaatsvinden.

De curve in figuur 2 vertoont een maximum bij een atomisatietemperatuur van 1800 °C. Gekozen is echter voor atomisatie bij 1900 °C. Reden hiervan is dat bij deze temperatuur de stabielere koperverbindingen in de monsters sneller ontbinden, zodat binnen de meettijd van 5 seconden volledige atomisatie kan plaatsvinden.

Voorbeelden van metingen zijn weergegeven in bijlage 1: Te zien is een meting bij respectievelijk een te lage, een goede en een te hoge atomisatietemperatuur.

Het optimale ovenprogramma is beschreven in tabel 1.

Tabel 1: Ovenprogramma voor het meten van koper in gedroogd gewas.  
Hierin is de temperatuur uitgedrukt in °C, de ramp- en hold-  
tijden in seconden en de stikstofstroom (gas flow) in ml/min.

Step	Temp	Ramp	Hold	Gas flow	Read
1	120	1	30	250	
2	140	5	30	250	
3	1100	10	20	250	
4	1900	0	5	0	*
5	2200	1	3	250	

### 2.3. IJkcurve en gevoeligheid.

De ijkcurve is weergegeven in figuur 3 en is gemeten bij bovenstaande condities. De koperconcentraties van de standaarden zijn 0 - 50,0 - 100,0 en 150,0 ug/l. De matrix waarin de ijkcurve gemeten is, is 1 M salpeterzuur en 0,2 M zoutzuur.

De gevoeligheid wordt uitgedrukt via de 'karakteristieke massa'  $m_o$  [2]. Dit is de hoeveelheid van een element, uitgedrukt in picogram, die een signaal geeft met een piekoppervlak van 0,0044 A\*s of een piekhoogte van 0,0044 A. De A staat hierbij voor absorptie-eenheden. De karakteristieke massa wordt berekend via:

$$m_o = V * c * 0,0044 / A_{bg} \quad (1)$$

Hierin is V het geïnjecteerde volume in ul, c de concentratie van het betreffende element in ug/l en  $A_{bg}$  het achtergrondgecorrigeerde signaal in A\*s of A.

De gevoeligheid van de metingen is sterk afhankelijk van de conditie van de grafietoven en neemt af bij veroudering van de oven.

Door voor elke metingenreeks de karakteristieke massa te berekenen, is deze voor de bepaling van koper in gedroogd gewas vastgesteld op 18 tot 25 pg. Deze waarden komen goed overeen met de door de fabrikant opgegeven waarde van 17,0 pg waarbij gesteld mag worden dat de matrix van 0,2 % salpeterzuur, waarin deze 17,0 pg is gemeten, gunstiger is dan de sterker geconcentreerde matrix van het destruaat.

### 2.4. Detectiegrens.

De detectiegrens is vastgesteld door middel van het meten van standaarden met steeds een factor 2 verschil in concentratie. In tabel 2 zijn de gemeten waarden weergegeven:

Tabel 2: Meting van de detectiegrens voor de bepaling van koper in gewas op de 4100 ZL.

Concentratie: (ug/l)	A*s 1	A*s 2	Gemiddeld A*s
1,25	-0,014	-0,017	-0,016
2,5	-0,014	-0,015	-0,015
5,0	0,003	0,003	0,003
10,0	0,013	0,013	0,013
20,0	0,045	0,045	0,045
40,0	0,117	0,119	0,118
80,0	0,272	0,274	0,273
160,0	0,574	0,575	0,575

De gemiddelde signalen zijn uitgezet tegen de concentratie van de standaarden. Op deze manier ontstaat een standaardlijn (figuur 4). De detectiegrens is bereikt wanneer het signaal de lijn niet meer volgt. Uit figuur 4 blijkt dat bij 15 ug koper/l de metingen nog op de lijn liggen en deze concentratie als detectiegrens kan worden gesteld. Dit komt overeen met een bepalingsgrens van ongeveer 25 umol/kg in luchtdroog gewas.

De bepalingsgrens is hoger dan die van de oorspronkelijke bepaling, doch laag genoeg, daar de meeste monsters meer dan 50 umol koper/kg bevatten.

### 3. ONDERZOEK.

#### 3.1. De destructie.

Voorheen werd koper in gedroogd gewas bepaald met vlam-AAS. Dit bracht een lage inzetverhouding (1:20) bij de destructie met zich mee, omdat er anders te weinig koper in de meetoplossing aanwezig was om deze te kunnen meten. Met grafietoven-AAS kan gevoeliger gemeten worden, zodat de inzetverhouding hoger kan zijn.

Gekozen is voor de microgolf-destructie. Door middel van deze destructie worden al diverse hoofd- en sporenelementen, zoals calcium, magnesium, ijzer en zink gemeten. Voordeel van de microgolf-destructie is dat deze plaatsvindt in een gesloten systeem, zodat contaminatie van buitenaf wordt tegengegaan.

De inzetverhouding van de destructie is een factor 2 verlaagd naar 1:100 om deze aan te passen aan het meten van koper door middel van Zeeman-GAAS. De nieuwe microgolf-destructie staat beschreven in bijlage 2.

### 3.2. Analyseparameters en voorschrift.

De analyseparameters waarmee de uiteindelijke metingen zijn verricht, zijn weergegeven in bijlage 3; Dit is het besturingsprogramma van de 4100 ZL en omvat de gehele meetmethode, waaronder de calibratiegegevens en het ovenprogramma.

Het voorschrift voor het meten van koper in gewas met de 4100 ZL is beschreven in bijlage 4.

### 3.3. Bepaling van koper in gewas.

Om de betrouwbaarheid van de nieuwe analysemethode te testen zijn twee series van tien monsters gemeten, met de nieuwe methode in drievoud en met de oorspronkelijke methode in duplo. De eerste serie is afkomstig van het uitwisselingsprogramma 'International plant analytical exchange' (IPE) [3]. De tweede serie bestaat uit mengmonsters, afkomstig van het chemisch lab van het PTG. In beide series zijn een of twee standaardmonsters opgenomen. De monsters zijn beschreven in tabel 3.

Tabel 3: Overzicht van de geanalyseerde gewasmonsters.

Eerste serie:

nr	IPE-nr	Gewas
1	962	Tarwe (blad)
2	964	Spinazie
3	966	Lucerne
4	761	Pijnboom (naalden)
5	723	Mais (plant)
6	899	Kool (blad)
7	968	Mais (stengel)
8	903	Tuinboon
9	883	Anjer (blad)
8602	861	Komkommer (blad)    Standaardmonster PTG

Tweede serie:

nr	PTG-nr	Gewas
1	2	Aubergine (blad)
2	3	Aubergine (vrucht)
3	5	Bloeiende chrysant
4	6	Gerbera (blad)
5	10	Paprika (vrucht)
6	11	Paprika (blad)
7	14	Radijs (loof)
8	17	Sla; volle grond
8502	830 (IPE)	Tomaat (blad)    Standaardmonster PTG
8602	861 (IPE)	Komkommer (blad)    Standaardmonster PTG



De resultaten van de in dit verslag beschreven methode zijn vergeleken met de resultaten van de oorspronkelijke methode [1]. Tevens zijn deze waarden vergeleken met de referentiewaarden [3].

In onderstaande tabel is  $G_v$  het kopergehalte, bepaald met de oorspronkelijke methode,  $G_o$  het kopergehalte, bepaald met de nieuwe methode en  $G_{ref}$  de referentie.

Tabel 4: Vergelijking van de kopergehalten van de verschillende methoden en de referentie, uitgedrukt in  $\mu\text{mol/kg}$  stoofdroog gewas.

nr	$G_{ref}$	$G_{v,1}$	$G_{v,2}$	$G_{o,1}$	$G_{o,2}$	$G_{o,3}$
1	31	41	38	27	30	18
2	220	245	232	211	197	208
3	79	89	83	65	74	58
4	79	93	80	80	79	69
5	67	82	76	74	70	56
6	47	52	46	44	37	29
7	76	91	83	65	72	65
8	189	227	207	183	188	181
9	94	116	117	106	101	111
8602	126	157	134	117	122	110
1		156	168	149	162	149
2		98	97	85	145	89
3		204	202	191	244	184
4		98	98	89	108	77
5		175	178	234	191	166
6		274	266	267	255	235
7		140	121	109	152	122
8		128	125	118	142	149
8502	63	69	55	59	51	35
8602	126	119	104	93	131	93

Te zien is dat de resultaten over het algemeen goed met elkaar overeenkomen. De tweede serie vertoont echter bij de monsters 2, 3, 5 en 8 wat spreiding. Oorzaak hiervan kan het optreden van contaminatie zijn. Hoewel de destructie plaatsvindt in een gesloten systeem, is bij overspoelen van de destruatn contaminatie niet geheel uit te sluiten, daar koper een zeer veel voorkomend element is. Van belang is dan ook dat vóór het overspoelen de maatkolffjes goed gespoeld worden met salpeterzuur om eventueel aanwezig koper te verwijderen.

In figuur 5 is het verband weergegeven tussen de  $G_v$  en  $G_o$ : Uitgezet zijn van beide series  $G_{o,1}$  tegen  $G_{v,1}$  en  $G_{o,2}$  tegen  $G_{v,2}$ . De rechte heeft de vergelijking  $Y = 0,960 * X - 0,641$  en een correlatiecoëfficiënt van 0,939. Een zekere spreiding in de resultaten, zeker bij lage concentraties, is niet uit te sluiten daar contaminatie van de monsters moeilijk tegen te gaan is. De spreiding in de waarnemingen van de tweede serie is dan ook geen aanleiding om de nieuwe methode af te keuren of aan te passen.

#### 4. CONCLUSIE

De ontwikkeling van de methode om het kopergehalte in gewas te bepalen, zoals deze beschreven is in hoofdstuk 2, is een goede vervanging van de tot nu toe toegepaste methode [1].

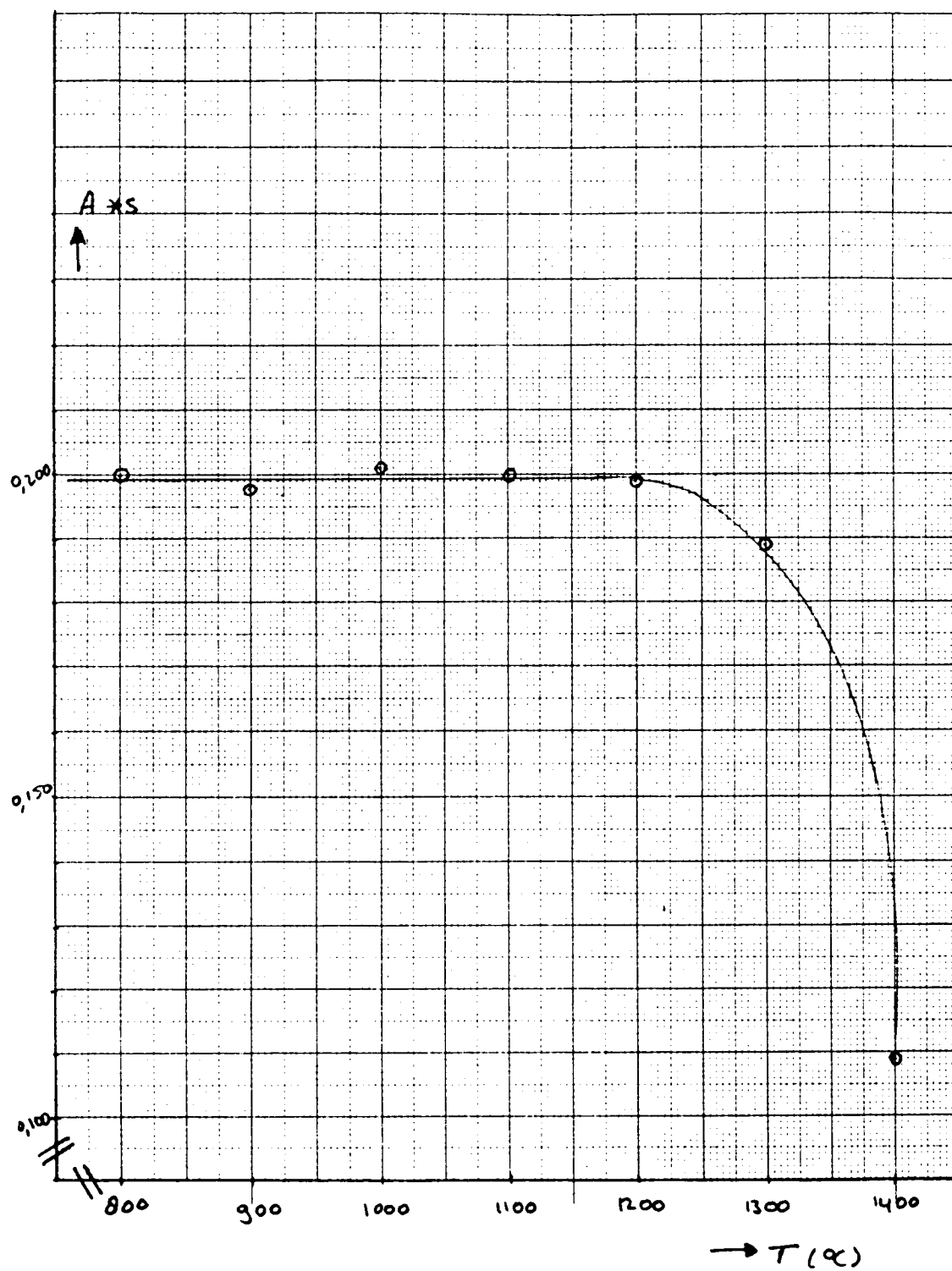
Doordat het meetgebied van de grafietoven-AAS lager is dan het meetgebied van de vlam-AAS, kan een destructie met een lagere inzetverhouding gebruikt worden. De bepalingsgrens van de nieuwe methode is weliswaar hoger dan die van de oude, (25  $\mu\text{mol}$  koper/kg tegen 5  $\mu\text{mol}$  koper/kg luchtdroog gewas) doch de meeste monsters hebben een kopergehalte van meer dan 50  $\mu\text{mol}/\text{kg}$ , zodat deze hogere bepalingsgrens geen problemen oplevert.

Een ander aspect is de efficiëntie van de bepaling. Deze is in belangrijke mate verbeterd. De toegepaste microgolf-destructie kan hoogstwaarschijnlijk ook voor de bepaling van diverse andere elementen gebruikt worden, zoals lood, molybdeen, nikkel en cadmium. De Schaumlöffel-A destructie, die veel tijd kost, wordt overbodig.

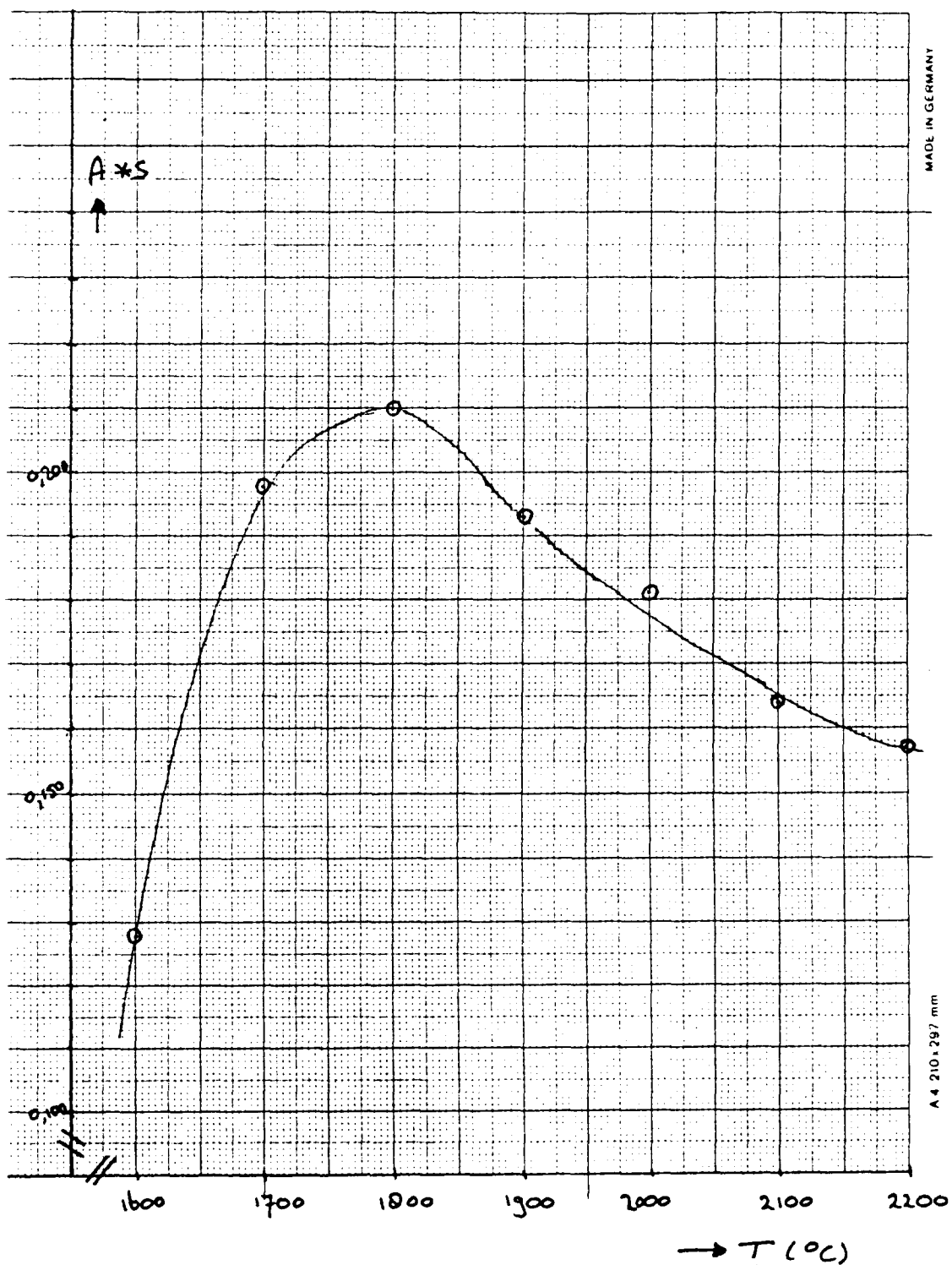
De bepaling van koper in gewas met grafietoven-AAS duurt weliswaar langer dan de bepaling met vlam-AAS, maar aangezien deze bepaling volautomatisch gedaan wordt, blijft de tijd die men eraan moet besteden vrijwel gelijk.

## LITERATUUR

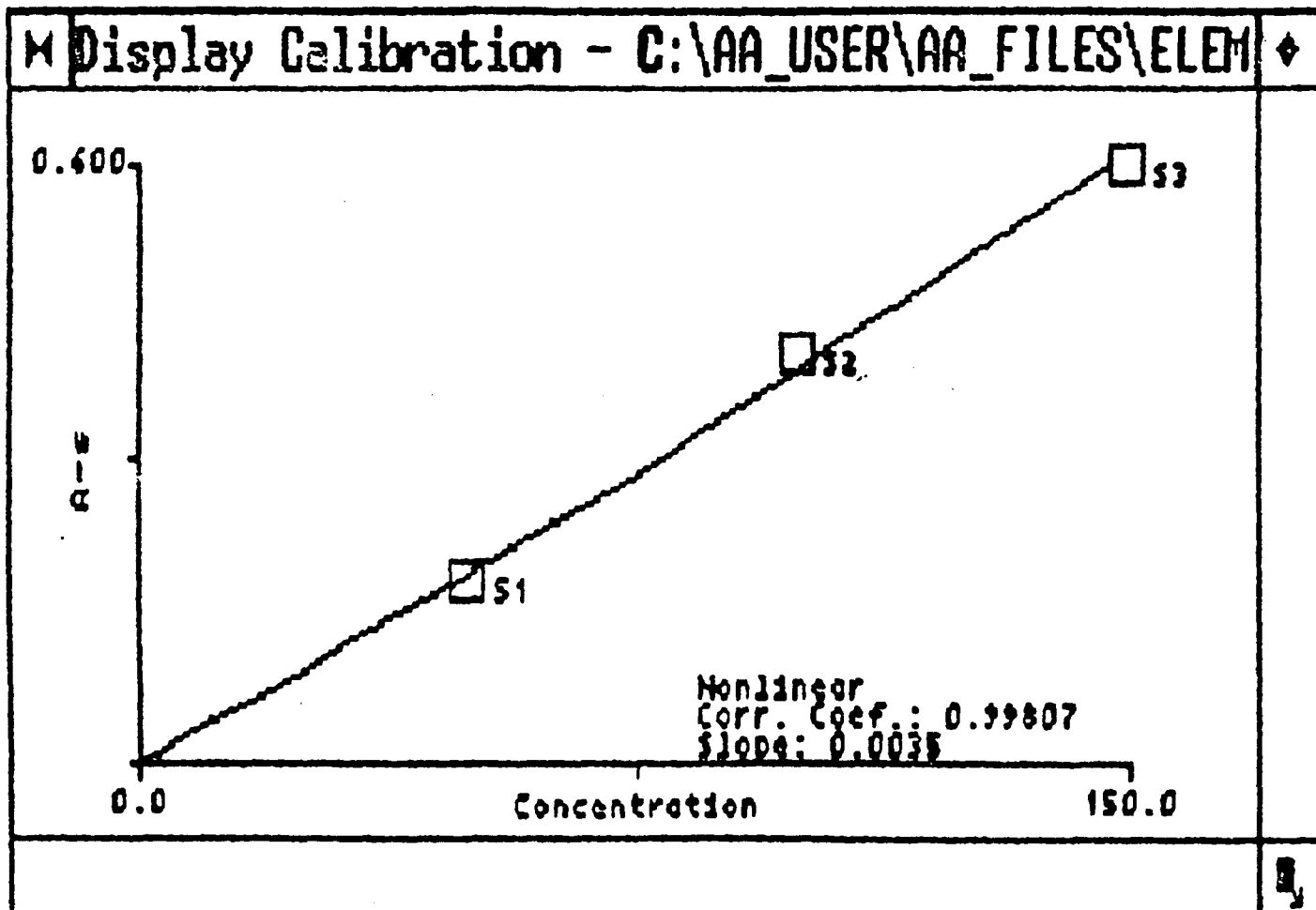
- [1]: Woestijne, W.R. van de:  
Voorschriftenbundel analysemethoden gedroogd gewas  
PTG 1990
- [2]: Atomic absorption laboratory benchtop user's guide  
Perkin Elmer, january 1992
- [3]: Houba, V.J.G., J. Uittenboogaard en A.M. de Lange-Harmse:  
Chemical composition of various plant species (1980-1990)  
Report of IPE-program  
Department of soil science and plant nutrition, Wageningen,  
The Netherlands, 1991.



Figuur 1: Optimalisatiecurve verassingstemperatuur voor de bepaling van koper in gewas.

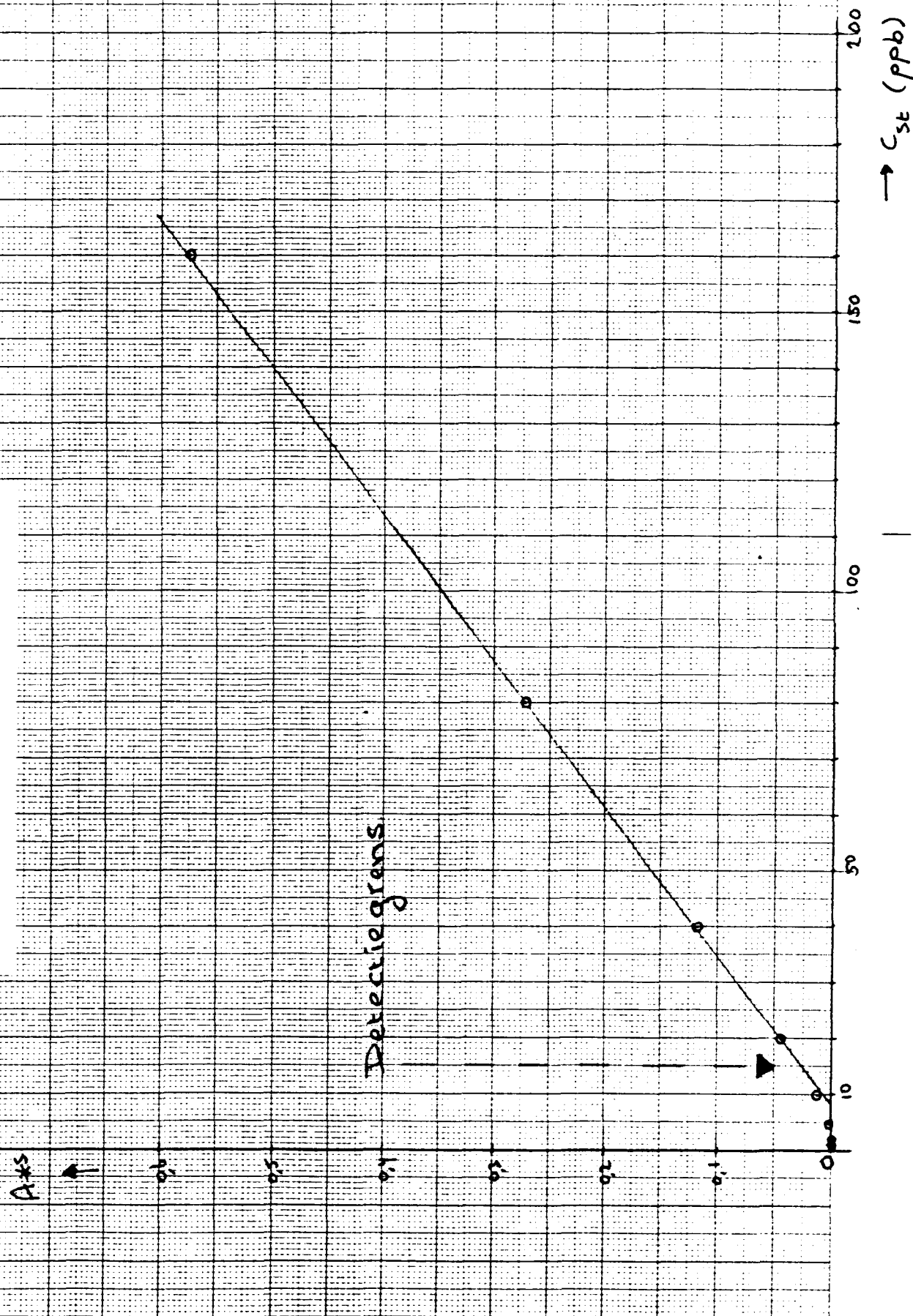


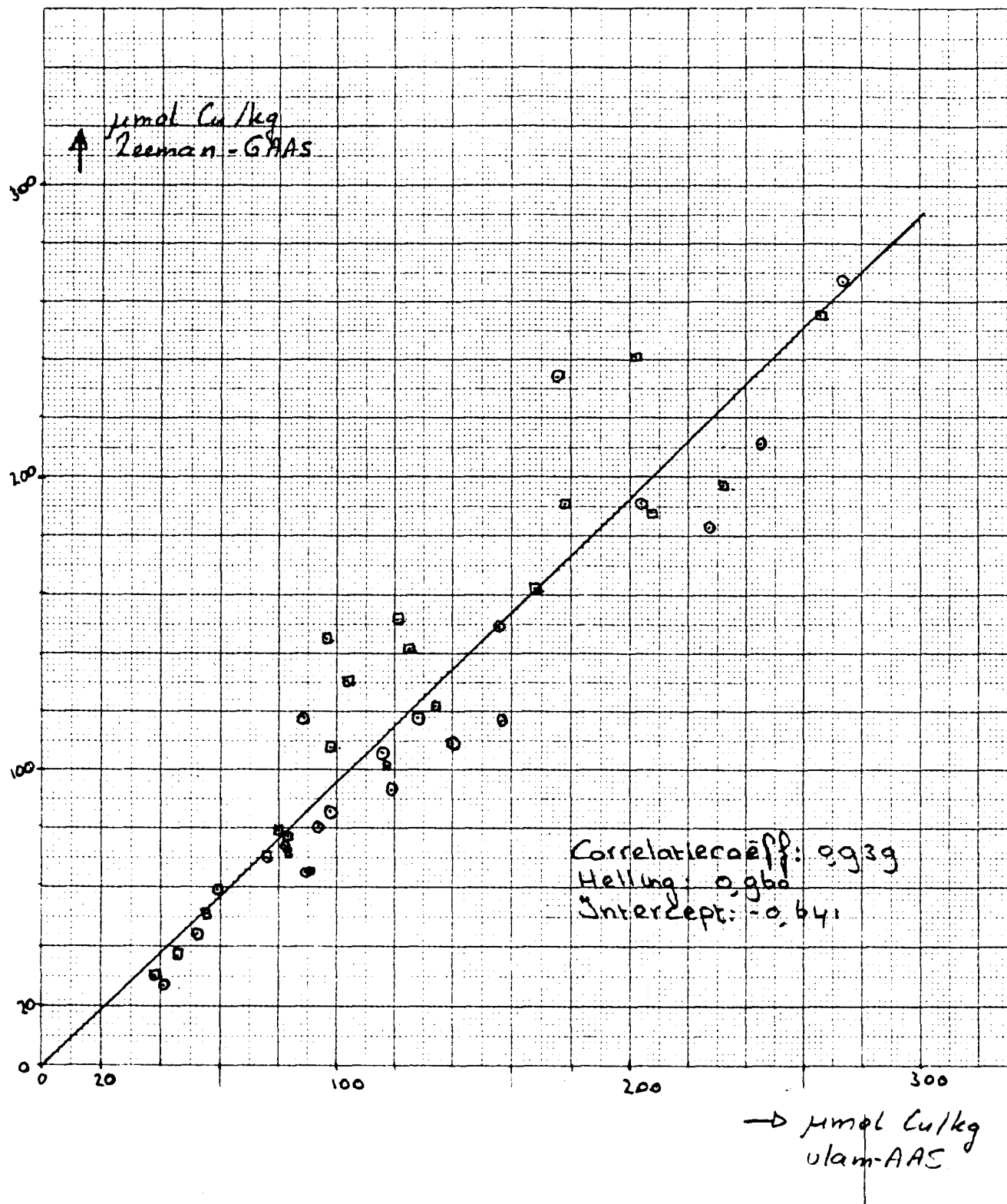
Figuur 2: Optimalisatiecurve atomisatietemperatuur voor de bepaling van koper in gewas.



Figuur 3: IJkcurve van koper, gemeten onder de condities welke vermeld zijn onder 2.2.

Figuur 4: Standaardlijn voor de bepaling van de detectiegrens.



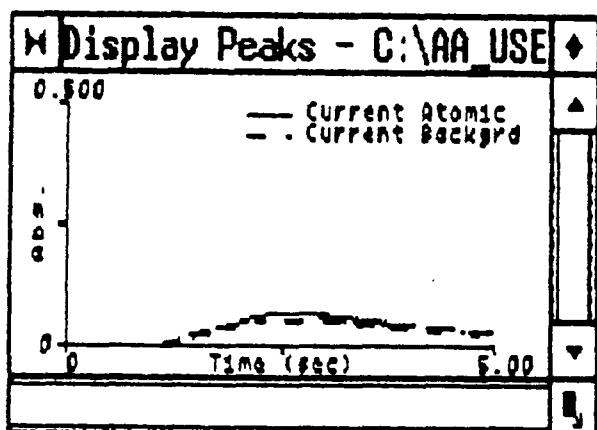


Figuur 5: Vergelijking nieuwe en oude methode voor de bepaling van koper in gewas.

Van beide series is  $G_{0,1}$  uitgezet tegen  $G_{v,1}$  ( $\odot$ ) en  $G_{0,2}$  tegen  $G_{v,2}$  ( $\square$ ).  
Deze waarden zijn afkomstig uit tabel 4.

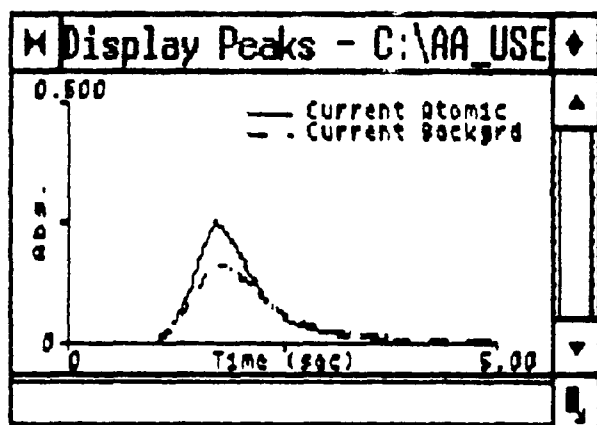


Bijlage 1: Voorbeelden van meetsignalen van koper bij verschillende atomisatietemperaturen.



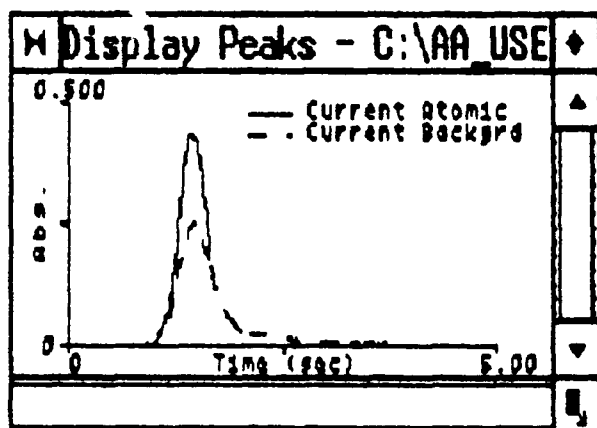
Step: 4 Temperature: 1600

Peak Area (A-s): 0.186  
Background Pk Area (A-s): 0.155  
Blank Corrected Pk Area (A-s): 0.128



Step: 4 Temperature: 1900

Peak Area (A-s): 0.246  
Background Pk Area (A-s): 0.205  
Blank Corrected Pk Area (A-s): 0.188



Step: 4 Temperature: 2200

Peak Area (A-s): 0.217  
Background Pk Area (A-s): 0.156  
Blank Corrected Pk Area (A-s): 0.159



### 2.13.6. Werkwijze.

- Spoel de destructievaatjes met 4 M salpeterzuur en spoel ze na met UZ water.
- Weeg 0,500 g luchtdroog gewas af in een weegschuitje en breng over in een destructievaatje.
- Voeg 4 ml salpeterzuur 65 % toe.
- Meng goed en zorg ervoor dat al het gewas met het zuur in aanraking komt.
- Voeg achtereenvolgens 2,5 ml waterstofperoxide 30 %, 1 ml zoutzuur 37 % en 2,5 ml water toe en meng goed.
- Vul zo een carrousel met 10 monsters, een S-monster en een blanco.
- Laat de monsters uitschuimen. Dit duurt ongeveer een half uur.
- Sluit de destructievaatjes met behulp van het Capping Station.
- Plaats de carrousel in de microwave-oven.
- Zet de microwave-oven aan.
- Programmeer de microwave-oven als volgt :

Stap	Tijd in min	Vermogen in %
1	5.00	30
2	3.00	0
3	10.00	45
4	3.00	0
5	6.00	75
6	3.00	0
7	15.00	65

- Zet de ventilatie op maximaal en start het programma.
- Haal de carrousel, na afloop van het programma, uit de microwave-oven en plaats in zijn geheel in een bak met koud water.
- Zet de microwave-oven uit.
- Ontlucht de destructievaatjes in de carrousel door tegen het ventiel te drukken.
- Open de afgekoelde en ontluchte destructievaatjes met behulp van het Capping Station.
- Spoel 12 polypropeen maatkolfjes van 50 ml met 4 M salpeterzuur en spoel na met UZ water.
- Spoel de destruat over in de maatkolfjes, vul aan met UZ water en meng goed.
- Het destruaat gebruiken voor de bepaling van: Cu (3.06) en Mo (3.11).
- Bij de standaardlijnen van de elementen per 100 ml oplossing 7 ml salpeterzuur 65 % en 1,6 ml zoutzuur 37 % toevoegen.

-----  
geschreven door : V.M.J. Arkesteijn

onderwerp : mwdestruel

-----  
versie : 1

datum : 03-09-1992

-----  
voor akkoord :

pagina : 2 van 2  
-----

## Bijlage 3: Analyse-file voor de bepaling van koper in gewas.

Element File: CUXX02.GEL

Element: Cu

Analyst: VA

Print Data: Main+Suppl.

Peak Storage: 1 Repl./Sample

Print: Calib. Curve+Elem. Params.+Peak Plots(1 Repl./Sample)

INSTRUMENT: 4100 ZL

Technique: HGA

Wavelength: 324.8 Peak

Slit: 0.7 Low

Signal Type: Zeeman AA

Signal Measurement: Peak Area

Read Time: 5.0

Read Delay: 0.0

BOC Time: 2

Sample Replicates: 2

Standard Replicates: 2

Spike Replicates: Same as Sample

## CALIBRATION:

Solutions	ID	Conc	Location	Volume	Diluent Volume	Modifier #1	Modifier #2
Calib. Blank	blnc		1	20		5	
Standard 1	st 50 ppb	50.0	2	20		5	
Standard 2	st 100 ppb	100.0	3	20		5	
Standard 3	st 150 ppb	150.0	4	20		5	
Reslope Std.	resl 100 ppb	100.0	3	20		5	
Samples				20		5	

Diluent Location: 1

Modifier #1 Location: 21

Modifier #2 Location:

Calibration Units: ug/L

Sample Units: ug/L

Calibration Type: Nonlinear

## Furnace Time/Temperature Program:

Step	Temp	Ramp	Hold	Gas Flow	Read	Gas Type
1	120	1	30	250		Norm
2	140	5	30	250		Norm
3	1100	10	20	250		Norm
4	1900	0	5	0	*	Norm
5	2200	1	3	250		Norm

Injection Temp: 25

Pipette Speed: 60%

Extraction System: On

## SEQUENCE:

Step	Action and Parameters
1	Pipet sample/std
2	Pipet modifier 1
3	Run HGA steps 1 to End

## CHECKS:

Recalibration Type: Reslope

Locations: Every 6

Conc. Above Calibration Action: Dilute &amp; Reanalyze After 1 Rep

Alternate Sample Volumes (uL): 10,5

Run Alternate Volume Blanks: No

## QC:

Matrix Check Calculations:

% Difference for Dupls: No

Locations:

% Recovery for Spike: No

Locations:

Conc:

## 3.06. KOPERBEPALING IN GEWAS MET ZEEMAN-GAAS

## 3.06.1. Onderwerp.

Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het kopergehalte van gedroogd gewas met behulp van Zeeman-GAAS. Dit is een Atomaire Absorptie techniek waarbij atomisatie plaatsvindt door middel van een grafietoven. Hierbij wordt gebruik gemaakt van Zeeman achtergrondcorrectie.

## 3.06.2. Toepassing.

Dit voorschrift is van toepassing op alle soorten gedroogde gewasmonsters. In het algemeen kunnen kopergehalten vanaf 25  $\mu\text{mol/kg}$  luchtdroog gewas bepaald worden.

## 3.06.3. Principe.

Door ontsluiting van het gewasmonster met een microgolfsysteem wordt koper in oplossing gebracht. Koper wordt bepaald door middel van Atomaire Absorptie Spectrometrie met Zeeman achtergrondcorrectie bij een golflengte van 324,8 nm. Als excitatiebron wordt een transversaal verhitte grafietoven gebruikt.

## 3.06.4. Reagentia.

Ultra zuiver water gebruiken!!!

Salpeterzuur, 65 % geconcentreerd pa.

Zoutzuur, 47 % geconcentreerd pa.

Mengstandaardoplossing: - 600 mg/l Fe  
 - 300 mg/l Mn  
 - 100 mg/l Zn  
 - 100 mg/l Cu  
 - 40 mg/l Mo

- pipetteer in een maatkolf van 1 liter:  
 - 300,0 ml ijzerhoofdstandaardoplossing, 2000 mg/l Fe  
 - 300,0 ml mangaanhoofdstandaardoplossing, 1000 mg/l Mn  
 - 100,0 ml zinkhoofdstandaardoplossing, 1000 mg/l Zn  
 - 100,0 ml koperhoofdstandaardoplossing, 1000mg/l Cu  
 - 40,0 ml molybdeenhoofdstandaardoplossing, 1000 mg/l Mo  
 vul aan tot 1,0 liter met water.

-----	
geschreven door : V.M.J. Arkesteijn	onderwerp : CuXX02GAAS
-----	
versie : 1	datum : 08-09-1992
-----	
voor akkoord :	pagina : 1 van 3
-----	

Tussenstandaardoplossing koper: 2,5 mg/l.

- Pipetteer met behulp van de dosimat 2,500 ml mengstandaardoplossing in een maatkolfje van 100 ml en vul aan met water.  
Deze oplossing steeds vers maken.

Standaardreeks: 0,0 - 50,0 - 100,0 - 150,0 ug/l koper

- Bereid deze reeks als volgt:  
0,000 ml tussenstandaardoplossing doseren in maatkolf 100 ml  
2,000 ml idem  
4,000 ml idem  
6,000 ml idem  
voeg aan elk van de standaarden 7 ml salpeterzuur 65 %  
geconcentreerd pa. en 1,6 ml zoutzuur 37 % geconcentreerd pa. toe en  
vul aan tot 100,0 ml met water.

Magnesium modifier.

- Standaardoplossing van 10,0 g Mg/l.

Palladium modifier.

- Standaardoplossing van 10,0 g Pd/l.

Matrix modifier.

- Doseer 5,0 ml palladium modifier en 0,5 ml magnesium modifier in een maatkolf van 50 ml en vul aan met water.

### 3.06.5. Apparatuur.

Dosimat Metrohm E 535

- voor doseren mengstandaardoplossing (tot op 0,001 ml nauwkeurig).

Atomaire Absorptie spectrometer met Zeeman achtergrondcorrectie:

Perkin Elmer 4100ZL.

- bij een golflengte van 324,8 nm de absorptie meten met een transversaal verhitte grafietoven als excitatiebron.

Digital Dec pc 316 SX.

Epson SQ 850 printer.

### 3.06.6. Werkwijze.

#### 3.06.6. a. voorbehandeling monsters.

- Ontsluit de gewasmonsters volgens de microgolf-destructiemethode, voorschrift 2.14.
- Gebruik de destruat onverdund.
- Indien de koperconcentratie in de destruat hoger is dan de hoogste standaard, worden deze automatisch voldoende verdund.

-----  
geschreven door : V.M.J. Arkesteijn

onderwerp : CuXX02GAAS

-----  
versie : 1

datum : 08-09-1992

-----  
voor akkoord :

-----  
pagina : 2 van 3  
-----

### 3.06.6. b. meetmethode.

- Volg het bedieningsvoorschrift van de 4100ZL spectrometer.
- Laad het programma CuXX02.GEL.
- Vul in het AS-70 control window een ID/Weight file in.
- Vul de monsters in de ID/Weight file in conform de plaats van de monsters op de carroussel.
- Vul de carroussel op de volgende manier:
  - positie 1: standaard 0,0 ppb Cu
  - 2: 50,0
  - 3: 100,0
  - 4: 150,0
  - positie 21: matrix modifier.
  - verdere posities: de monsters conform de ID/Weight file.
- Zorg ervoor dat de monsters in de cupjes geen vaste deeltjes bevatten, waardoor er verstopping van het injectiesysteem zou kunnen plaatsvinden.
- Zorg ervoor dat de veldjes 'Save Data on/off' en 'Printer on/off' in het AS-70 control window geactiveerd zijn.
- Toets 'Run all'.
- De resultaten zijn uitgedrukt in ppb Cu in het destruaat.

### 3.06.7. Berekening.

$$x = \frac{(A-B) * F * y * Vf * 1000}{I * Mw} = 1,57 * (A-B) * Vf$$

x = gehalte koper in het gewasmonster in umol/kg stoofdroog gewas  
A = gehalte koper in het destruaat in ug/l  
B = gehalte koper in de blanco in ug/l  
F = verdunningsfactor (= 1)  
y = totaal volume destruaat in ml (= 0,050 l)  
I = inweeg monster in g (= 0,500 g)  
Mw = molgewicht koper in g/mol (= 63,54 g/mol)  
Vf = correctiefactor voor het vochtgehalte van het monster

- De gehalten omrekenen van ug/l naar umol/kg, door vermenigvuldiging met 1,57.
- De resultaten alleen corrigeren voor het vochtgehalte en eventuele verdunningen.
- De gehalten opgeven in gehele getallen.

-----  
geschreven door : V.M.J. Arkesteijn                      onderwerp : CuXX02GAAS  
-----  
versie                      : 1                                      datum                      : 08-09-1992  
-----  
voor akkoord                      :                                      pagina                      : 3 van 3  
-----